

⑩ 日本国特許庁 (J P) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-44901

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和61年(1986)3月4日
C 08 F 2/00 7102-4J
C 08 L 291/00 6681-4J
C 08 F 67/06 8118-4J
C 08 F 2/38
C 09 D 5/00 1 0 2 審査請求 未請求 発明の数 7 (全13頁)

⑮ 発明の名称 ビニル重合用アルデヒド又はイミン系酸素捕集剤

⑯ 特 願 昭60-158464

⑰ 出 願 昭60(1985)7月19日

優先権主張 ⑱ 1984年7月19日 ⑲ 米国 (U S) ⑳ 632553

㉑ 発 明 者 ロナルド ウィリアム アメリカ合衆国 18914 ペンシルヴァニア州 チャルフ
ノヴァク オン スカイライン ドライヴ 52

㉒ 発 明 者 ウィリアム デヴィツ アメリカ合衆国 18914 ペンシルヴァニア州 ハンテン
ド エモンズ ドン ヴアレイ ホルコウム ロード 1411

㉓ 出 願 人 ローム アンド ハー アメリカ合衆国 19105 ペンシルヴァニア州 フィラデ
ス コツバニー ルファイア インディペンデンス モール ウェスト (番
地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 若 林 、 忠

明 細 書

1. 発明の名称

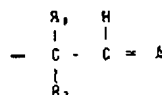
ビニル重合用アルデヒド又はイミン系酸素捕集剤

2. 特許請求の範囲

1) 1種以上のビニル系不飽和単量体、オリゴマー及び/又は重合体から成るビニル不飽和系のための酸素捕集剤組成物において、(A) 式



(式中、nは1~4であり、R₃はj~4の原子面を有する有機基又は水素であり、0は式



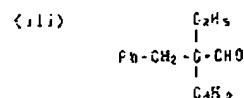
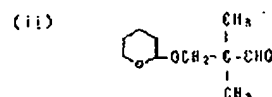
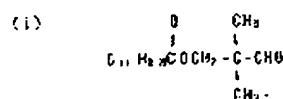
(式中、Aは0又はNR₄であり、R₁、R₂及びR₃は炭素数1~6のアルキルもしくはアリール基又はそれらの混合物からそれぞれ選ばれる) から成るものである) のアルデヒド又はイミンと
(6) Co⁺⁺、Cu⁺⁺及びMn⁺⁺から選ばれる遷移金属イオンとから成ることを特徴とする組成物。

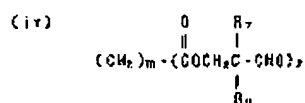
2) R₃ 式



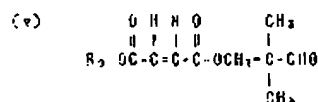
(式中、R₃は水素又は1~4の原子面の有機基であり、炭素数1~36のアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール及びアシル基から選ばれ、?は0又はNR₄であり、R₄は水素又は炭素数1~6のアルキル又はアリール基である) から成るものである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3) 前記アルデヒドが式

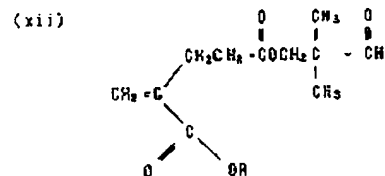
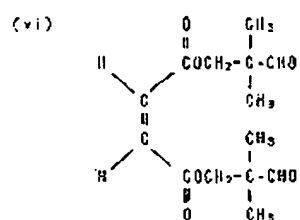




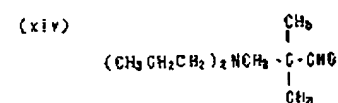
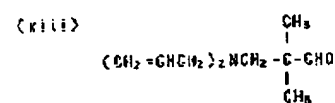
(式中、 R_7 及び R_8 はメチル、エチル、ブチル基及びそれらの混合物から選ばれ、 m は 4 又は 7 である)



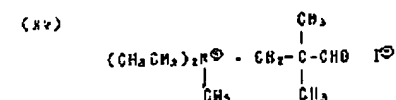
(R_9 はメチル、エチル又はブチル基である)



(式中、 R はメチル又はエチル基である)



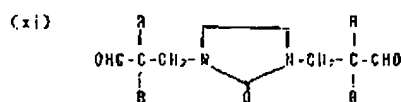
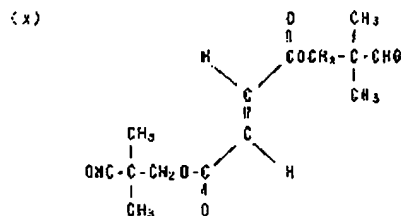
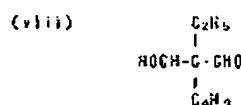
及び



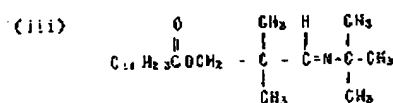
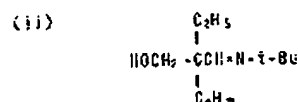
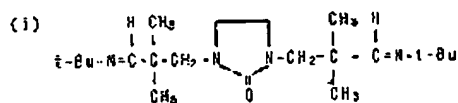
から選ばれる特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

4) 前記イミンが式

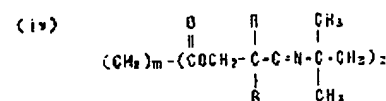
特開 61- 44901(2)



(式中、 R はメチル基、エチル及びブチル基の 1/1 混合物又はメチル、エチル及びブチル基の 0.82/0.09/0.09 混合物である)

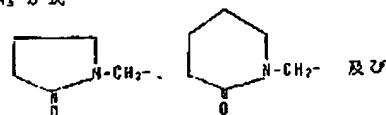


及び

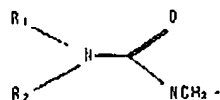


(式中、 m は 4 であり、 R はメチル、エチル又はブチル基である) から選ばれる特許請求の範囲第 1 項記載の組成物。

5) R_3 が式

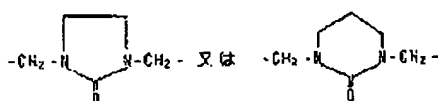


特開昭61- 44901 (3)



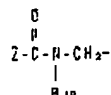
から選ばれる特許請求の範囲第1項記載の組成物。

6) R_2 が式



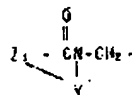
から成るものである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

7) R_3 が式



(式中、 R_{10} は炭素数1～6のアルキル又はアリール基であり、Zは NR_{10} 、 R_{10} である)の基である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

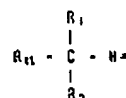
8) R_3 が式



(式中、 Z_1 は NCH_3 であり、Yは炭素数2～5のアルキル基である)の基である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

9) オキシム又はチウラム系安定剤をさらに含有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

10) A が式



(式中、 R_{11} は炭素数1～6のアルキル又はアリール基である)から成るものである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

11) 特許請求の範囲第1項記載の成分(A)に従うアルデヒド又はイミン系酸無水素剤と有機条件下で容易に重合しないビニル不飽和系とから成る組成物。

12) Co^{++} 、 Cu^{++} 及び Ni^{++} から選ばれる遷移金属イ

オンをさらに含有する特許請求の範囲第11項記載の組成物。

13) 前記単量体が

- i) モノ、ジ及びトリ官能基アクリル酸エステル類並びにメタクリル酸エステル類
- ii) フマル酸エステル類
- iii) マレイン酸エステル類
- iv) ビニルエステル類
- v) スチレン系化合物
- vi) アクリルアミド類
- vii) アクリロニトリル
- viii) イタコン酸エステル類
- ix) α -メチレングルタル酸エステル類
- x) アクリロキシプロピオン酸及びそのエステル類、並びに
- xi) メタクリル酸又はアクリル酸

から成る群から選ばれる特許請求の範囲第11項記載の組成物。

14) 前記重合体が

- i) マレイン酸エステル含有ポリエステル類

- ii) フマル酸エステル含有ポリエステル類
- iii) イタコン酸エステル含有ポリエステル類
- iv) α -メチレングルタル酸エステル含有ポリエステル類
- v) ビニル系樹脂
- vi) クレタンマルチ(メタ)アクリル酸エステル類
- vii) ポリエステルマルチ(メタ)アクリル酸エステル類

から成る群から選ばれる特許請求の範囲第12項記載の組成物。

15) 水性もしくは溶液型塗料、含浸剤、プラスチック、強化プラスチック、タンクライニング、ゲルコート、又はポリマーコンクリートである特許請求の範囲第11項記載の組成物。

16) 顔料、着色剤、砂、ガラス繊維、界面活性剤、分散剤及び消泡剤から選ばれる一種以上の添加剤をさらに含有する特許請求の範囲第11項記載の組成物。

17) 塗料、含浸剤、プラスチック、強化プラスチック

チック、タンクライニング、ゲルコート、又はポリマーコンクリートとしての特許請求の範囲第11項記載の組成物の用途。

18) 約 1~20重量部のアルデヒド又はイミンと約 89~80重量部のビニル不飽和系が存在する特許請求の範囲第11項記載の組成物。

19) (a) エチレン炭素、(b) ホルムアルデヒド、(c) イソブチルアルデヒド及び(d) 2-エチルヘキサールの反応生成物であり、(a):(b) = 1:2 で、かつ(a):(c):(d) = 1:2 のモル比であるアルデヒドの混合物から成る触媒触媒組成物。

20) t-ブチルアミンと特許請求の範囲第19項記載の組成物との反応生成物である触媒触媒イミン。

21) 触媒の存在において通常効果的に重合しないビニル不飽和系を有機条件下で重合するための触媒触媒系の使用法。

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

発明の分野

本発明は触媒の存在下でのビニル系不飽和単量

バスフ社に譲渡されたピーターセン(Petersen)の米国特許第3,551,423号はアミド類とホルムアルデヒド及び適当なDH-酸アルデヒドとの反応によるある種のアミドの製造並びに腐蝕性上剤として、かつアミノアルデヒド類、アミノカルボン酸類、薬剤及びアミノプラスチックの製造用の重要な中間体としてのこの新規アミド生成物の用途を教示している。ピーターセンは触媒触媒剤としてアルデヒドの利用を開示していないし、そのアルデヒドに対応するイミンの利用も開示していない。

「紫外線硬化型樹脂組成物とニート多官能度アクリレート」[ニート1,6-ヘキサジオールジアクリレート]、ジャーナル・オブ・コーティングス・テクノロジー(Journal of Coatings Technology)、51巻、648号、(1979年1月)において、コリンズ(Collins)等は1,6-ヘキサジオールジアクリレートのベンゾインイソブチルエーテルによって開始される光重合及びN-ジメチルアミノベンズアルデヒドとエオシン(eosin)との添加によって触媒触媒による妨害の排除と

特許第61-44901(4)

体、オリゴマー及び重合体の重合に有用な触媒触媒剤に関する。

先行技術の説明

ブローカー・アンド・ギャンブル社に譲渡されたアイコフ(Eicoff)等の米国特許第4,385,381号はコバルト(II)化合物並びにある種の自動酸化性環式炭化水素及びベンズアルデヒドから成る一連の触媒触媒フリーラジカル重合触媒を教示している。

アイコフ等はこれらの触媒を使用して触媒によって開始されるフリーラジカル重合を促進する方法も記載している。ベンズアルデヒド以外のアルデヒドは開示されていない。

PPG インダストリーズ社に譲渡されたグラバー(Gruber)の米国特許第4,017,652号は二分子炭化水素によって重合を促進するある種の芳香族ケトン及び/又は芳香族アルデヒド増感剤を含むする光重合触媒と芳香族ケトン光重合開始剤とを使用することによってアクリル樹脂の光重合の触媒による妨害が減少されると教示している。

を教示している。

「ビニル重合384. ベンズアルデヒドによって開始されるメタクリル酸メチルの重合」、ジャーナル・ポリマー・サイエンス(J. Polym. Science)、ポリマー化学編、17巻、385~42ページ(1979年)において、イモト(Imoto)等はメタクリル酸メチルとベンズアルデヒドとのラジカル重合の無気条件下での開始を説明している。触媒触媒剤の適用は無気条件下で必要であるので、イモト等の文献は触媒触媒剤に関係しない。

近年、例えば放射線硬化用途又は混合するために重合が二基体間に生じる工業用接着剤において触媒の不含有下、即ち、無気条件下でフリーラジカル重合によって早急に硬化できる高固体含有量の又は100%固体の樹脂組成物の不揮発性反応成分として有用であるように、十分に高い分子量と非常に低い酸素、揮発性及び毒性とを有するある種のビニル単量体、オリゴマー及び重合体の系が開発された。しかしながら、これらのビニル不飽和系の硬化を無気条件下、即ち、有機条件下で試み

る場合、空気界面に酸素によるフリーラジカル重合の産生が妨害が生じる。この点、本発明が取り扱う問題である。

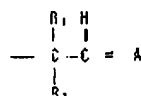
本発明の目的は、少なくとも1種のビニル不飽和単量体、オリゴマー又は重合体から成る組成物中で使用するための非常に効果的な一連の新規酸素補集剤を提供することである。本発明のさらに他の目的は、酸素の存在下での硬化特性を改良した少なくとも1種のビニル不飽和単量体、オリゴマー又は重合体から成る組成物を提供することにある。

発明の概要

下記の説明から明らかになるこれらの目的及び他の目的は、式



(式中、nは1~4であり、 R_2 は1~4の原子価を有する有機基又は水素であり、Qは式



本発明及び好ましい実施態様の詳細な説明

少なくとも1種のビニル不飽和単量体、オリゴマー又は重合体から成り、かつ酸素の存在下に硬化するために考慮された種々の組成物は、塗料及び他の塗工用組成物、ゲルコート、タンクライニング、ポリマーコンクリート、ハイソリッド膜付け仕上剤等の分野で利用される。酸素による妨害が生じる具体的な分野はビニル系単量体を含有する塗膜中であり、この分野は早急に非粘着性の仕上を得ることを通常目的とする。ある場合には、仕上は望ましいが、ルーフマスタックを用いるような、他の場合には、仕上は最良であるのが望ましい。下記で説明する酸素補集剤が有用である特に重要な系としては、不飽和ポリエステル、アクリル/メラミン、反応性会合体、ビニルエステル、紫外線硬化剤、コンクリート充填剤、ポリマーコンクリート、工業用接着剤等がある。

上記したように、本発明の酸素補集剤は、式

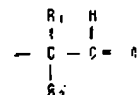


特開昭61- 04901(5)

(式中、Aは0又はNR₃であり、 R_1 、 R_2 及び R_3 は炭素数1~6のアルキルもしくはアリール基又はそれらの混合物からそれぞれ選ばれる)から成るものである)のアルデヒド又はイミンから成る組成物の酸素補集剤としての用途を一般様に含む本発明によって造成される。

他の態様において、本発明は上記のアルデヒド又はイミンとCo⁺⁺、Cu⁺⁺及びMn⁺⁺から選ばれる遷移金属イオンとから成る。他の態様において、本発明はアルデヒド又はイミンとビニル不飽和単量体及び/又は重合体とから成る。

(式中、nは1~4であり、 R_2 は1~4の原子価を有する有機基又は水素であり、Qは式



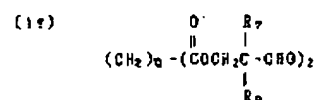
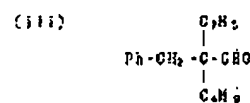
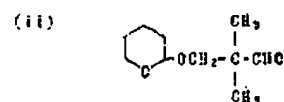
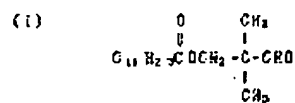
(式中、Aは0又はNR₃であり、 R_1 、 R_2 及び R_3 は炭素数1~6のアルキルもしくはアリール基又はそれらの混合物からそれぞれ選ばれる)から成るものである)の化合物類から成る群から選ばれる。

R_2 は式

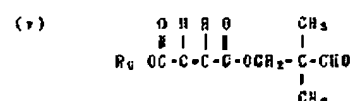


(式中、 R_3 は水素又は1~4の原子価の有機基であり、炭素数1~36のアルキル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキル、アルキルアリール及びアシル基から選ばれ、Yは0又はNR₃であり、 R_4 は水素又は炭素数1~6のアルキル又はアリール基である)から成るものであるのが好ましい。

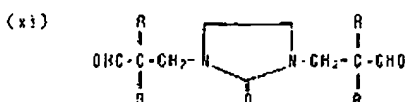
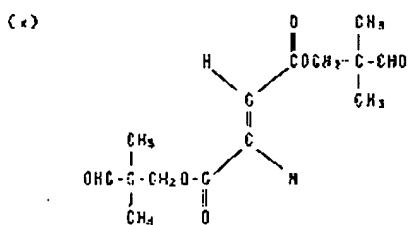
好適なアルデヒドの中には、



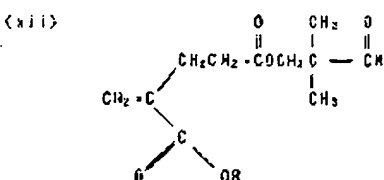
(式中、 R_7 及び R_8 はメチル、エチル、ブチル基及びそれらの混合物から選ばれ、 m は 4 又は 7 である)



(R_9 はメチル、エチル又はブチル基である)

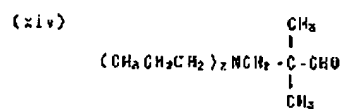
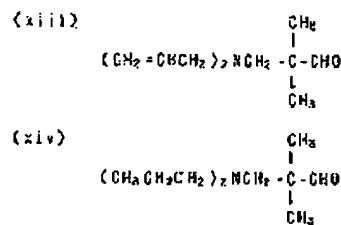
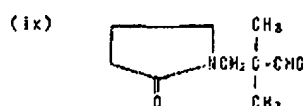
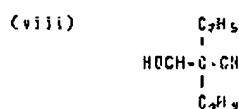
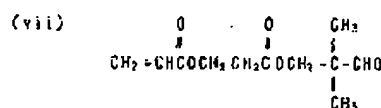
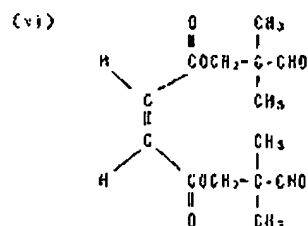


(式中、 R はメチル基、エチル及びブチル基の 1/1 混合物又はメチル、エチル及びブチル基の 0.02/0.09/0.09 混合物である)

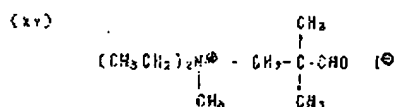


(式中、 R はメチル又はエチル基である)

特開昭61- 44901 (6)

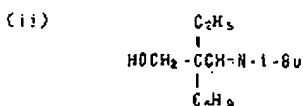
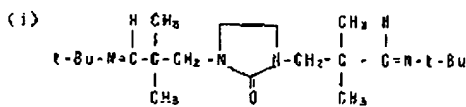


及び

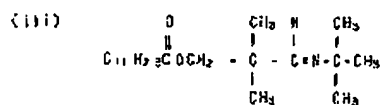


がある。

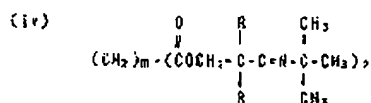
好適なイミンの中には、



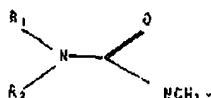
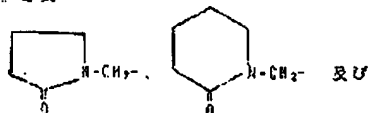
特開昭61- 44901 (7)



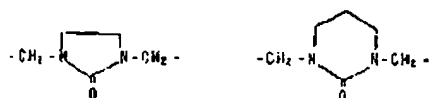
及び



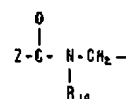
(式中、 m は4であり、 R はメチル、エチル又はブチル基である)がある。

 R_1 は式

からも選ぶことができ、又は式

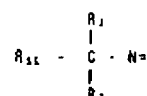


もしくは



(式中、 R_{10} は炭素数1～8のアルキル又はアリール基であり、 Z は NR_9 、 R_{10} である)の基である。

イミンの場合、Aは式



(式中、 R_{11} は炭素数1～6のアルキル又はアリール基である)から成るものでありうる。

本発明のある種のアルデヒドについての問題は、好ましいものでさえ、明らかにそのアルデヒドの早期酸化に依るアルデヒド/ビニル不飽和系混合物の低い貯蔵(not)安定性である。この問題は、ある意味において、上記アルデヒドの化学的に保護された形である本発明の対応するイミンを使用することによって解決することができる。し

かしながら、イミンを活性アルデヒドに加水分解するには同量の水分が必要とされる。

イミンに代る方剤はアルデヒド/ビニル不飽和系混合物の可使時間を短縮するためにオキシム又はチウラム系安定剤を使用することである。適切なチウラムの一つはテトラメチルチウラムジサルフィド(TMTDS)であり、これが最も好ましい。適切なオキシムの一つはメチルエチルケトンオキシムである。

本発明の酸化抑制剤は有気条件下で容易に重合しないビニル不飽和系中で、また水性もしくは溶液型塗料、含浸剤、プラスチック、強化プラスチック、タンクライニング、ゲルコート及びポリマーコンクリートのような広範な種類の用途中で最も有用である。ビニル不飽和系は単量体類、オリゴマー類及び/又はフリーラジカル重合を受け、i)モノ、ジ及びトリ官能性アクリル酸エステル類並びにメタクリル酸エステル類

ii) フマル酸エステル類

iii) マレイン酸エステル類

iv) ビニルエステル類

v) ステレン系化合物

vi) アクリルアミド類

vii) アクリロニトリル

viii) イタコン酸エステル類

ix) α -メチレングルタル酸エステル類

x) アクリロキシプロピオン酸及びそのエステル類

xi) メタクリル酸又はアクリル酸

のような単量体から重合される重合体である。

i) マレイン酸エステル含有ポリエステル類

ii) フマル酸エステル含有ポリエステル類

iii) イタコン酸エステル含有ポリエステル類

iv) α -メチレングルタル酸エステル含有ポリエステル類

v) ビニル系樹脂

vi) クレタンマルチ(メタ)アクリル酸エステル類

vii) ポリエステルマルチ(メタ)アクリル酸エステル類

特開第61-44901(B)

のような重合体類がビニル不飽和系を構成することができる。

ビニル不飽和系は顔料、着色剤、砂、ガラス繊維、界面活性剤、分散剤及び消泡剤から選ばれる一種以上の添加剤を含有することもできる。

アルデヒド又はイミンとビニル不飽和系との通常の割合は約1〜20重量部のアルデヒド又はイミンと約99〜80重量部のビニル不飽和系である。

アルデヒドとイミンとの混合物を使用することができる。

アルデヒド又はイミンの式において、R₁はR₂に結合できないので、ベンズアルデヒドはその式の範囲から除外される。

アルデヒドの好ましい混合物は(a)エチレン尿素、(b)ホルムアルデヒド、(c)イソブチルアルデヒド及び(d)2-エチルヘキサナールの反応生成物であり、(a):(b) = 1:2で、かつ(a):(c):(d) = 1:2のモル比のものである。

イミンの特に好ましい群は上記で述べたアルデヒド混合物と1-ブチルアミンとの反応生成物であ

る。

本発明のいくつかの実施態様を説明するために以下に実施例を示すが、これらの実施例はそれらに限定するつもりのもではない。これらの実施例においては、他に指示しない限り、全ての部及びパーセントは重量に基づいている。

以下の実施例においては、次の略語を使用する。

IBMA	= メタクリル酸イソデシル
IBOMA	= メタクリル酸イソボルニル
IBOA	= アクリル酸イソボルニル
HPMA	= メタクリル酸ヒドロキシプロピル
TEGMA	= ジメタクリル酸テトラエチレングリコール
DCPDMA	= メタクリル酸ジシクロペンチルオキシエチル
C ₆ AM	= N-ノニルアクリルアミド
TMPTA	= トリアクリル酸トリメチロールポバシ
LSA	= メタクリル酸ラウリル

DEMA = メタクリル酸デチルイソコシル

実施例1

2-オキシイミダゾリン-1,3-ビス(2,2-ジメチルプロパナール)の製造

温度計、凝縮器及び機械式攪拌機を装備した500 ml三口フラスコに、窒素雰囲気下で、86.1 g (1.0 モル)の2-イミダゾリドン(エチレン尿素)、151 g (2.1 モル)のイソブチルアルデヒド及び102 g (2.0 モル)の37%ホルムアルデヒド水溶液とを入れた。わずかな発熱(22℃→45℃)を生じた。21.5 gの50% (w/w)硫酸水溶液の添加に際し、反応混合物の温度が、還流の開始とともに60℃に上昇した。還流を続け、反応混合物の温度を徐々に増加して、2.75時間後に95℃にした。生成物を冷却し、50%水酸化ナトリウム水溶液で中和した。数時間静置した後、二層になった。

有機層を水性層(下層)からデカントし、次に増化メチレン(300 ml)と混合し、それぞれ100 mlの水で二回抽出した。増化メチレンと微量の水と

を回転蒸発器を使用して生成物から除去し、黄色油状の生成物254 g (収率100%)が得られ、冷却することにより、ゆつくり結晶化した。増化メチレンとエチルエーテルで再結晶化することによって生成物をさらに精製して、175 gの無色結晶を得た。

融点: 83 ~ 84 °C

NMR (CDCl₃):

9.63 (s, 2H, -CHO).

3.35 (s, 4H, -CH₂-).

3.30 (s, 4H, -CH₂-).

1.10 (s, 12H, -CH₃).

この生成物は水にわずかに(5重量%)溶解するが、普通の極性有機溶媒に容易に溶解する。

実施例2

2-オキシイミダゾリン-1,3-ビス(ジアルキルプロパナール)の製造

温度計、凝縮器、機械式攪拌機及び窒素吸入管を装備した1000 ml 四つ口フラスコに、215.3 g (2.5 モル)のエチレン尿素、150 g (6.0 モ

特開昭61- 44901(9)

ル)のパラホルムアルデヒド及び100 gの水を入れた。次に、硫酸水溶液(50%, 8.0 g、0.04モル)を、攪拌しながら15分かけて上記スラリーにゆっくりと添加した。通常レベルの発熱(25℃-60℃)を生じた。発熱が止まった時に、72.1 g(1.0モル)のイソブチルアルデヒドを、その反応混合物を90℃に同時に加熱しながら15分かけて添加した。その温度に15分間保持し、実質的に全てのイソブチルアルデヒドが消費された後、混合物を100℃に加熱し、192.3g(1.5モル)の2-エチルヘキサナールを15分かけて添加した。温度を2.5時間95℃-100℃の間に保持した。反応熱を80℃に冷却して、次に、185.0 g(2.56モル)のイソブチルアルデヒドを30分かけて添加した。還流下に1.5時間保持し、減圧を完了した。混合物を70℃に冷却し、5.6 g(0.125モル)の水酸化ナトリウムペレットで処理して酸度を中和した。15分攪拌した後、攪拌機を停止して相分離を行わせ(急速に分離する)水性層(下層)の除去を行った。次に未反応のイソブチルアルデヒド及

び水を真空(80℃、20mm)で留置した。ホワイトパッド(Celite pad)により残留物を濾過し、25℃で6000 cpsのブルックフィールド粘度を有する淡黄色の油状物として684 g(収率95%)の生成物を得た。

実施例3

ラウリン酸2,2-ジメチル-3-オキソプロピルの製造

ラウリン酸(70 g、0.35モル)及びヒドロキシヒパルアルデヒド(30.8 g、0.3モル)の120 gトルエン高温(80℃)溶液に1.75 g(0.009モル)のトルエンスルホン酸-水和物を添加した。次に、混合物を1.5時間じゅうぶんに変流しながら加熱し、反応で生成した水を共沸留で除去した。反応混合物を冷却し飽和重炭酸ナトリウム水及び食塩水で洗浄し、それから硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過し、真空で蒸発した。生成物の気液クロマトグラフィー(GLC)分析はその生成物が所望のラウリン酸エステルを60%含有していることを示した。この造製試料の分別残留により純

度95%(GLC、面積%)の生成物成分(沸点180℃/4.0 mm)を得た。

NMR (CDCl₃):

- 9.73 (s, 1H, -CHO),
- 4.2 (s, 2H, -CO₂CH₂-),
- 2.3 (t, 2H, -CH₂CO₂-),
- 0.8 ~ 1.5 (m, 23H, CH₃(CH₂)₁₀CH₂CO₂-),
- 1.17 (s, 6H, -C(CH₃)₂-)

実施例4

フマル酸ビス(2,2-ジメチル-3-オキソプロピル)の製造

造製マレイン酸ビス(2,2-ジメチル-3-オキソプロピル)を4時間還流トルエン中の飽和量のモルホリン(10重量%)で処理した。得られた溶液を室温に冷却し、希塩酸及び食塩水で洗浄し、それから硫酸マグネシウム上で乾燥した。真空で蒸発分を蒸発して、化学量論量の収率で造製フマル酸ビス(2,2-ジメチル-3-オキソプロピル)を得た。

フマル酸ビス(2,2-ジメチル-3-オキソプロピ

ル)(融点55℃)の残留した試料により得られたNMR (CDCl₃)は次の通りであった。

- 9.7 (s, 1H, -CHO),
- 6.93 (s, 2H, トランス-CH=CH-),
- 4.33 (s, 2H, -CO₂CH₂-),
- 1.2 (s, 6H, -C(CH₃)₂-)

実施例5

アセライン酸ビス(2,2-ジメチル-3-オキソプロピル)の製造

機械式攪拌機、窒素吹込管、蒸気ジャケット付き滴下ロータ、ディーン-スターク(Dean-Stark)トラップ及び濃縮器を装備した3リットル四つ口フラスコに380 g(2モル)のアセライン酸、500 gのトルエン、13.3g(0.07モル)のp-トルエンスルホン酸-水和物を入れた。混合物を還流しながら加熱して、20分以内に均一な溶液を得た。次に、反応混合物に、500 gのトルエン中に450 g(4.4モル)のヒドロキシヒパルアルデヒドを含む予め加熱した溶液を滴下した。水をディーン-スタークトラップによって周期的に除

会した。反応を完了したら、混合物を室温に冷却し、飽和重碳酸ナトリウム溶液及び食塩水で洗浄し、それから硫酸マグネシウム上で乾燥し、真空中で蒸発して標記のアゼライン酸ジアルデヒドを粗製物として720 g得た。GLC分析(面積%)は、この生成物が標記のアゼライン酸ビスアルデヒドを75%含有していることを示した。

¹HMR (CDCl₃):

9.7 (s, 2H, -CHO),

4.26 (s, 4H, -CO₂CH₂-),

2.3 (t, 4H, -CH₂CO₂-),

0.8 ~ 1.8 (m, 10H, -O₂CH₂(CH₂)₈-CH₂CO₂-)

1.2 (s, 12H, -C(CH₃)₂-)

実施例5

実施例1の化合物のビス(4-ブチルイミン)の製造

遠置計、機械式攪拌機、ディーン-スタークトラップ及び凝縮管を装備した500 ml三口フラスコに、窒素雰囲気下で、50.8g (0.2モル)の2-オキソイミダゾリジン-1,3-ビス(2,2-ジメチル

発開明61- 44901 (10)

プロパナール)、50g (0.65モル)の4-ブチルアミン及び200 gの塩化メチレンとを入れた。反応混合物を回流温度(40℃)に加熱し、水を共沸的に除去した。合計20時間経過した後、過剰量(7 ml)の水を単離した。反応混合物を冷却し、粗製物を回転蒸発器上に取出した。冷却して、残留物を固形化し、融点46~47℃の無色ワックス状固体として標記のビスイミンを得た。

実施例7

環状形成重合における触媒剤としてのアルデヒド/イミンの使用

薄膜状態を近似するために、ろ紙マトリックスを使用した。試験すべき試料をろ紙(ワットマン No. 1)の重量化膜等しく秤量した。時間の経過によって重量を変化した。選択された間隔で、試験試料をクロロホルム(又はCDCl₃)で抽出し、抽出物の重量%を決定した。抽出物は、必要に応じて、種々の試験(即ち、nmr/irスペクトル、測定、元素分析)にかけた。試験すべき試料が固体又は高粘度の液体である場合、その物質

を、ろ紙に吸収する前にクロロホルムで希釈する。

重量法

単量体は0.1% Co⁺⁺、室温でろ紙マトリックス中で硬化させた。

単量体類	比	硬化	
		時間	可溶成分 % ²
TEGMA	100	>3 日	-
TEGMA/EX. 1 ³	98/2	>2 日	-
	95/5	>2 日	-
	90/10	1 日	0.29
	80/20	4-5 時間	0.16
	70/30	4-5 時間	0.30
BDMA/EX. 1	95/5	2 日	-
	90/10	2 日	1.00
	80/20	1 日	0.89
MPDA/EX. 1	90/10	1 日	0.22

(注¹) 硬化において可溶成分のnmr スペクトルにメタクリル酸エステルに相当するもの

がなかった。

(注²) 硬化後クロロホルムによってろ紙から抽出された成分。

(注³) 実施例1の物質(以下同様)

実施例8

実施例2のアルデヒド-ろ紙/1日放置/室温/0.1% Co⁺⁺の条件下での環状形成重合

系中に実施例2のアルデヒドを使用して下記のデータを得た。

試料	比	硬化 (%)	重量 (%)	重合 (%)	重合体の性質
IONA/EX. 2	80/10	10.5	89.5	0	
	80/20	8.0	54	40	可溶性
BDMA/EX. 2	90/10	20	40	40	可溶性
	80/20	7	23	70	可溶性
BDMA/EX. 2	90/10	85	20	45	可溶性
	90/20	5.5	10	85	可溶性
MPDA/EX. 2	80/10	52	0	48	可溶性
	80/20	10	0	87	軟かいゲル

TEGMA/EX.2	90/10	+4	0	104	ゲル
	80/20	+2	0	102	ゲル
DCPDMA/EX.2	90/10	+2	0	102	ゲル
	80/20	+2	0	102	ゲル
C ₆₀ AR/EX.2	90/10	8	20	74	可溶性
	80/20	5	0	95	可溶性

実施例9

アルデヒド酸系重合剤を用いる不飽和ポリエス
テル樹脂の硬化

式



(式中、R はニチル及びブチル基の1/1混合物で
ある)のアルデヒドを、フマル酸/ネオペンチル
グリコール (1/1)不飽和ポリエステルを使用する
1ミルの厚膜、0.1 当Co⁺⁺、2日間放置及び室温
の条件の試験に使用し、下記のデータを得た。

実施例2				
DPMA	CHP/Co/Ex.2	100		硬質
実施例2				
LMA	CHP/Co/Ex.2	95		硬質
実施例2				
CENA	CHP/Co/Ex.2	70		硬質

実施例2
(注1) 触媒は2%クメンヒドロペルオキシド、
0.18% Co⁺⁺、3%アルデヒドから成る。

実施例11

実施例9のアルデヒドと実施例8のイミンとの
反応

この実施例は耐熱安定性に関するイミンの利点
を要証する。

試料 (0.18Co ⁺⁺)	熱硬化時間 (室温)	
	治癒	腐蝕
TEGMA	5 ~ 9 日	9 日
TEGMA / EX. 9(9/1)	< 1 日	< 1 日
TEGMA / EX. 8(9/1)	12 ~ 14 日	< 1 日
DCPDMA	< 1 日	2 ~ 5 日
DCPDMA / EX. 9(9/1)	< 1 日	< 1 日
DCPDMA / EX. 8(9/1)	< 1 日	< 1 日
UPE 樹脂 ⁴	> 10 日	> 10 日

特開第61-44901(11)

系	CHO/ニチル結合 (比)	CHCl ₃ に可溶 な割合 (%)
不飽和ポリ エステル (UPE)	-	1.01
アルデヒド	-	1.00
UPE/アルデヒド = 4/1	0.16	0.44
UPE/アルデヒド = 8/2	0.34	0.23
UPE/アルデヒド = 7/3	0.59	0.23

実施例10

無充填系製品における耐熱性の評価

次の無充填系製品を室温で製造し、実施例2の
アルデヒド酸系重合剤の効果を見た。

単量体 (UPMA+)	触媒 ¹	硬化時間 (分)	24時間後の 表面性状
IDMA	CHP/Co	硬化せず	液体
DPMA	CHP/Co	360	硬質
LMA	CHP/Co	硬化せず	液体
CENA	CHP/Co	300	硬質
IDMA	CHP/Co/Ex.1	124	硬質

UPE 樹脂/EX. 9(8/2) < 1 日 1 日
UPE 樹脂/EX. 8(8/2) > 10 日 > 10 日¹
(注1) フマル酸とネオペンチルグリコールと
から製造した不飽和ポリエステル樹脂。
(注2) 室温で3日後、溶解は3時間60℃で加熱
すると十分に硬化した。

実施例12

耐熱安定性に関するコバルトイオン及びチウラ
ムの効果

この実施例はアルデヒドによって促進される硬
化重合用の安定剤としてのテトラメチルチウラム
ジサルフィド (TMTDS) の効果を示す。実施例2の
アルデヒド20部をトリ官能部アクリル酸エステル
単量体80部と混合し、次に、この混合物に選択さ
れた量のCo⁺⁺及びTMTDS を添加して下記の結果を
得た。

0.2% Co ⁺⁺	TMTDS	耐熱安定性 (時間)	硬化時間
-	-	4 ~ 20時間	硬化せず
+	-	< 2 時間	4 ~ 20時間

- + 1月 硬化せず
+ + 8~9週間 20~24時間

実施例13

オキシム硬化剤の使用

この実施例は TEGMA / Cymel 303 / ジメタクリル酸テトラエチレングリコール / コバルト (56.2 / 18.8 / 20 / 5 / 0.06 / 0 / 0.8 Cyscat 600) 推奨剤組成物中のメチルエチルケトンオキシム (Exkin No. 2) の使用法を示す。

特開2001-44901(12)

Exkin No. 2 (推奨剤中の%)	ジメタクリル酸テトラエチレングリコール / コバルト (56.2 / 18.8 / 20 / 5 / 0.06 / 0 / 0.8 Cyscat 600)			
	最初	3日	5日	10日
-	105/1.28	ゲル化		170/1.68
0.15	105/1.25	160/1.42	145 / 1.50	
0.30	110/1.22	180/1.35	140 / 1.42	185/1.58
0.60	105/1.22	150/1.32	135 / 1.40	155/1.60
-	130/1.42	ゲル化		

実施例14

アルデヒド酸系硬化剤を使用するビスフェノールAジエポキシドのジアクリル酸エステルの紫外硬化

ビスフェノールAジエポキシドのジアクリル酸エステル40部、DCPDMA 60部及びジエトキシアセトフェノン2部からなる組成物を同じ照射量の紫外線で照射し、次の結果を得た。

酸系硬化剤	厚さ(ミル)	結果
-	1~1.5	硬質、わずかに粘着性
10%実施例9	1~1.5	硬質、不粘着性
-	<0.5	中程度の粘着性
10%実施例9	<0.5	不粘着性

実施例15

不飽和ポリエステル樹脂の表面硬化におけるアルデヒド酸系硬化剤の効果

実施例2のアルデヒド2%を、38/62~55/35の割合のポリエステル/単量体比で、かつメタクリル酸ジシクロペンチルオキシエチル、アクリル

酸ジシクロペンチルオキシエチル又はスチレンのいずれかを単量体として使用するベンジルヘルオキシド1%、Ca⁺⁺0.06%及びジメチルアニリン0.2%を含む不飽和ポリエステル/不飽和単量体は重合剤に加えた場合、アルデヒドを加えない場合は液状又は非常に粘着性であるのに比べ、硬質、不粘着性の表面が得られた。

実施例16

ポリマーコンクリート中への酸系硬化剤の使用

実施例9及び実施例1のアルデヒド酸系硬化剤を、砂、シリカ粉、Fe₂O₃、TiO₂、ベンジルヘルオキシド、酸、アクリル樹脂及びアクリル系単量体を含有するポリマーコンクリート組成物に基づいて20%までの程度で使用し、硬化及び粘着特性の改良に関して得た結果を得た。

特開昭61-44901(19)

本発明を明細書中で非常に詳細に説明してきたが、それらの精神及び範圍を逸脱することなくそれらに種々の変更、代換及び改良がなされることは当業者にとって容易に明らかであろう。

特許出願人 ローム アンド ハウス
コンパニー
代理人 荻 林 忠

アルチビド (要項No.)	量 (g)	可使時間 (分)	硬化速度 (分)	表面硬化状態 (15時間後)	総合状態
0	0	3 1/2	硬化せず	硬化せず	硬化せず
9	2	3	硬化せず	硬化せず	硬化せず
1	2	3	硬化せず	硬化せず	硬化せず
9	5	3 1/2	4	非常に良好	非常に良好
1	5	3 1/2	4	非常に良好	非常に良好
9	10	2 1/2	3	非常に良好	非常に良好
1	10	3	3	非常に良好	非常に良好
9	20	2	2 1/2	非常に良好	非常に良好
1	20	3	3	非常に良好	非常に良好